



# ЕВРАЗИЙСКАЯ ПАТЕНТНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ ЕВРАЗИЙСКОЕ ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ

## ЕВРАЗИЙСКИЙ ПАТЕНТ

№ 009587

Название изобретения:

«ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ»

Патентовладелец (льцы):

КОЛАМБИАН КЕМИКАЛЗ КОМПАНИ (US)

Изобретатель (и):

Боллепалли Сринивас, Дотсон Андерсон О. (US)

Заявка №:

200401548

Приоритет изобретения:

23 мая 2002 г.; 28 августа 2002 г.

Дата подачи заявки:

23 мая 2003 г.

Дата выдачи патента:

28 февраля 2008 г.

Настоящим удостоверяется, что евразийский патент выдан на изобретение, изложенное в прилагаемом описании и формуле изобретения.

При уплате установленных годовых пошлин патент действует на территории государств участников Евразийской патентной конвенции – Азербайджанской Республики, Кыргызской Республики, Республики Армения, Республики Беларусь, Республики Казахстан, Республики Молдова, Республики Таджикистан, Российской Федерации, Туркменистана

ГРИГОРЬЕВ Александр Николаевич  
Президент Евразийского патентного ведомства

(19)



Евразийское  
патентное  
ведомство

(11) 009587

(13) B1

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации  
и выдачи патента: 2008.02.28

(51) Int. Cl. H01M 4/58 (2006.01)  
H01M 8/10 (2006.01)

(21) Номер заявки: 200401548

(22) Дата подачи: 2003.05.23

## (54) ПРОТОНОПРОВОДЯЩИЙ УГЛЕРОДНЫЙ МАТЕРИАЛ

(31) 60/382,801; 10/229,933

(56) US-A-5993996

(32) 2002.05.23; 2002.08.28

(33) US

(43) 2006.04.28

(86) PCT/US2003/016654

(87) WO 2003/100889 2003.12.04

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:

КОЛАМБИАН КЕМИКАЛЗ КОМПАНИ  
(US)

(72) Изобретатель:

Боллепалли Сринивас, Дотсон Андерсон О.  
(US)

(74) Представитель:

Медведев В.Н., Павловский А.Н. (RU)

- (57) Настоящее изобретение относится к способу введения сульфонатных функциональных групп на поверхность мелкодисперсных углеродных материалов и к некоторым композициям углеродного материала с модифицированной поверхностью, полученным этим способом. Композиция может дополнительно содержать проводящий полимер. Композиция может дополнительно содержать металлы. Могут быть сконструированы устройства, содержащие данную композицию, включая электрокатализаторы на носителе, мембрано-электродные узлы и топливные элементы. Способ получения композиции содержит сульфирование мелкодисперсного углеродного материала. Способ может дополнительно содержать металлизацию сульфированного углеродного материала.

009587

B1

B1

009587

### Перекрестная ссылка на родственные заявки

Заявка на данное изобретение имеет дату приоритета на основании предварительной заявки на патент США, серийный № 60/382801, поданной 23 мая 2002 г., и является частичным продолжением заявки США, серийный № 10/229933, поданной 28 августа 2002 г.

### Предпосылки создания изобретения

#### Область техники, к которой относится изобретение

Данное изобретение относится в целом к мелкодисперсным проводящим углеродам. Настоящее изобретение относится к поверхностной модификации различных углеродных материалов и соединений. Более конкретно, изобретение относится к усовершенствованным способам введения сульфонатных функциональных групп на поверхность углеродных материалов и соединений, а также относится к некоторым углеродным материалам с модифицированной поверхностью, полученным этими способами. Данное изобретение также относится к катализаторам на носителе для топливных элементов и к протонообменным мембранам.

#### Известный уровень техники

Топливный элемент (FC) является устройством, которое преобразует химическую реакцию в электрическую энергию (электрохимическое устройство) без горения. Топливный элемент (см., например, фиг. 1) обычно содержит анод 20, катод 50, электролит 10, защитные слои 30, 60 и поля течения/токосъемники 40, 70. Имеются пять типов топливных элементов, как определено их электролитами:

Тип	Электролит	Температура	Примечания
Фосфорнокислотный (PAFC)	Матрица, пропитанная жидкой фосфорной кислотой	175-200°C	Стационарная энергия, выпускается промышленностью
Расплавнокарбонатный (MCFC)	Матрица, пропитанная жидким раствором карбоната лития, натрия и/или калия	600-1200°C	Расплавленные карбонатные соли, высокая эффективность
Твердооксидный (SOFC)	Твердый оксид циркония, в который введено небольшое количество оксида иттрия	600-1800°C	Керамика, высокая энергия, промышленное применение
Щелочной (AFC)	Матрица, пропитанная водным раствором гидроксида калия	90-100°C	Гидроксид калия в качестве электролита, NASA, очень дорого
** С протонообменной мембраной (PEM)	Твердый органический полимер поли(перфторсульфокислота)	60-100°C	Иономерная мембрана, высокая удельная мощность, очень быстрая отдача, портативные/автоприменения
Прямой метанольный (DMFC)		60-100°C	PEM, который использует метанол в качестве топлива

\*\* Наиболее важный в настоящее время

Настоящее описание рассматривает топливный элемент с протонообменной мембраной (иначе называемой полимерно-электролитной мембраной) (PEM) (иначе называемый топливным элементом с твердым полимерным электролитом (SPE) и топливным элементом с твердой полимерной мембраной (SPM)). Топливный элемент с полимерной электролитной мембраной (PEMFC) содержит протонопроводящий полимерный мембранный электролит 10, расположенный сэндвичеобразно между электрокатализаторами (катодом 50 и анодом 20) (см., например, фиг. 1).

Окислительной и восстановительной реакциями, имеющими место в топливном элементе, являются

$$2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \text{ окислительная полуреакция}$$

$$+ \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} \text{ восстановительная полуреакция}$$

Указанный электрохимический процесс является процессом негорения, который не образует загрязняющие вещества, переносимые по воздуху. Поэтому топливные элементы являются чистым, низкоэмиссионным, высокоэффективным источником энергии. Топливные элементы имеют в 2-3 раза боль-

шую эффективность, чем двигатели внутреннего сгорания, и могут использовать распространенные и/или возобновляемые топлива. Топливные элементы генерируют электричество, воду и тепло с использованием топлива 90 и кислорода 80. Когда водород является топливом, единственным выделением является вода (жидкость или пар).

Поскольку напряжение обычного топливного элемента является небольшим, их обычно собирают в блок последовательно.

Две полуреакции обычно протекают очень медленно при низкой рабочей температуре топливного элемента, поэтому катализаторы 56 используются на одном или на обоих аноде 20 и катоде 50 для увеличения скорости каждой полуреакции. Платина (Pt) является наиболее эффективным катализатором благородного металла 56 на сегодняшний день, потому что она способна генерировать достаточно высокие скорости  $O_2$ -восстановления при относительно низких температурах РЕМ-топливных элементов. Кинетические характеристики РЕМ-топливных элементов ограничиваются, главным образом, медленной скоростью полуреакции  $O_2$ -восстановления (катодной реакции), которая более чем в 100 раз медленнее полуреакции  $H_2$ -окисления (анодной реакции). Полуреакция  $O_2$ -восстановления также ограничивается вопросами массопереноса.

Когда топливо 90, такое как водород, поступает в топливный элемент на анодную сторону, катализатор 56 облегчает разделение газообразного водородного топлива на электроны и протоны (водородные ионы). Водородные ионы проходят через мембрану 10 (центр топливного элемента) и снова с помощью катализатора 56 соединяются с окислителем 80, таким как кислород, и электронами на катодной стороне, образуя воду. Электроны, которые не могут проходить через мембрану 10, идут от анода 20 к катоду 50 через внешнюю электроцепь, содержащую электродвигатель или другую электрическую нагрузку, которая потребляет энергию, генерированную топливным элементом.

Катализатор 56 используется для индуцирования требуемых электрохимических реакций на электродах 20, 50. Катализатор 56 часто вводят на поверхности раздела электрод/электролит при нанесении суспензии электрокаталитических частиц 56 на поверхность электролита 10. Когда водородное или метанольное топливо 90 подается через анодную поверхность раздела катализатор/электролит, имеет место электрохимическая реакция, генерирующая протоны и электроны. Электропроводящий анод 20 соединен с внешней электрической цепью, которая несет электроны при получении электрического тока. Полимерный электролит 10 является обычно протонным проводником, и протоны, генерированные на анодном катализаторе, мигрируют через электролит 10 к катоду 50. На катодной каталитической поверхности раздела протоны объединяются с электронами и кислородом с получением воды.

Катализатор 56 обычно является мелкодисперсным металлом, таким как платина, и диспергируется на электронопроводящем носителе 52 с высокой площадью поверхности.

Материал электронопроводящего носителя 52 в РЕМFC обычно состоит из углеродных частиц. Углерод имеет электропроводность  $10^{-1}$ - $10^{-2}$  См/см, которая помогает облегчить прохождение электронов от катализатора 56 во внешнюю электрическую цепь. Протонопроводящие материалы 54, такие как Nafion, часто вводят для облегчения переноса протонов от катализатора 56 к поверхности раздела мембраны.

Для облегчения образования и переноса протонов и электронов и предотвращения высыхания мембраны 10 топливные элементы работают в условиях увлажнения. Для создания указанных условий газы водородного топлива 90 и кислорода 80 увлажняют перед поступлением в топливный элемент. В электрокатализаторе на носителе (52+56) углерод является относительно гидрофобным, и как таковой граничный контакт между реакционными газами, водой и поверхностью твердых электродов вносит вклад углерода в высокое контактное электрическое сопротивление и омические потери энергии в топливном элементе, приводящие к низкой эффективности топливного элемента.

Для того чтобы увеличить подвижность протонов в электрокаталитическом слое, электрокатализатор диспергируют на протонопроводящих носителях. Указанные носители часто снижают эффективность электрокатализатора блокированием активных участков и также снижают электронную проводимость.

В прямом метанольном топливном элементе (DMFC) жидкое метанольное питание содержит  $H_2SO_4$  для облегчения окисления метанола и обеспечения ионной проводимости в углеродном катализаторе, которая в противном случае ограничивается только катализатором в прямом контакте с твердой мембраной.  $H_2SO_4$  проникает в анодную структуру, обеспечивая ионную проводимость через электрод, таким образом, обеспечивая возможность использования большей части катализатора, что дает улучшенные характеристики. Однако использование  $H_2SO_4$  является нежелательным из-за адсорбирования сульфатных частиц на электродной поверхности, а также коррозионной природы кислоты.

Настоящее изобретение направлено на решение вышеуказанных проблем, по которому углеродный материал носителя в электрокатализаторе сульфатируется для увеличения протонной проводимости и улучшения окисления метанола. Функциональные группы сульфокислоты, химически связанные с углеродным носителем в электрокатализаторе, способствуют легкому обмену протонов и поэтому увеличивают эффективность топливного элемента.

В настоящем изобретении сульфированный углеродный материал имеет гидрофильный характер и

поэтому улучшает использование воды в применениях топливных элементов.

Обычным электролитом является вещество, которое диссоциирует на положительно заряженные и отрицательно заряженные ионы в присутствии воды, делая водный раствор электропроводящим. Электролитом в РЕМ-топливном элементе является полимерная мембрана 10. Обычно толщина мембранного материала (например, Nafion) находится в интервале 50-175 мкм.

Полимерные электролитные мембраны 10 являются до некоторой степени необычными электролитами в том, что в присутствии воды, которую мембрана 10 легко абсорбирует, отрицательные ионы легко удерживаются в их структуре. Только протоны, содержащиеся в мембране 10, являются подвижными и свободными, чтобы нести положительный заряд через мембрану 10. Без указанного движения в топливном элементе электрическая цепь остается разомкнутой, и ток не идет.

Полимерные электролитные мембраны 10 могут быть относительно прочными стабильными веществами. Указанные мембраны 10 также могут быть эффективными газовыми разделителями. Несмотря на то что РЕМ являются ионными проводниками, они не проводят электроны. Органическая природа структуры делает ее электронным изолятором. Поскольку электроны не могут двигаться через мембрану 10, электроны, полученные на стороне топливного элемента, должны перемещаться через внешнюю электрическую цепь к другой стороне топливного элемента для замыкания цепи. При прохождении указанного внешнего пути электроны производят электрическую энергию.

Полимерной электролитной мембраной 10 может быть твердый органический полимер, обычно поли(перфторсульфокислота). Типичный мембранный материал Nafion имеет следующие три участка:

(1) тефлоноподобная фторуглеродная основная цепь длиной в сотни повторяющихся звеньев  $-CF_2-CF-CF_2-$ ;

(2) боковые цепи  $-O-CF_2-CF-O-CF_2-CF_2-$ , которые соединяют основную цепь молекулы с третьим участком; и

(3) ионные пучки, состоящие из ионов сульфокислоты  $SO_3^-$ ,  $H^+$ .

Отрицательные ионы  $SO_3^-$  непрерывно присоединяются к боковой цепи и не могут двигаться. Однако когда мембрана 10 становится гидратированной абсорбированной водой, водородные ионы становятся подвижными. Ионное движение осуществляется протонами, связанными с молекулами воды, мигрирующими от  $SO_3^-$ -участка к  $SO_3^-$ -участку в мембране. Благодаря указанному механизму твердый гидратированный электролит является хорошим проводником водородных ионов.

Носитель катализатора 52 служит проводником электронов и протонов и для крепления катализатора 56 (например, благородного металла). Многие усилия имели целью снизить стоимость топливных элементов при снижении уровней катализатора 56 из благородного металла (например, платины) из-за стоимости благородного металла. Одним путем снижения указанной стоимости является создание слоя носителя катализатора 52 с максимально возможно высокой площадью поверхности.

Электроды 20, 50 топливного элемента обычно состоят из углерода 52, на котором диспергированы очень небольшие металлические частицы 56. Электрод является отчасти пористым, так что газы могут диффундировать через каждый электрод с достижением катализатора 56. Как металл 56, так и углерод 52 хорошо проводят электроны, так что электроны способны свободно двигаться через электрод. Небольшой размер металлических частиц 56 около 2 нм в диаметре для благородного металла дает большую общую площадь поверхности металла 56, которая является доступной для молекул газа. Общая площадь поверхности является очень большой, даже когда общая масса металла 56 является небольшой. Эта высокая дисперсия катализатора 56 является одним фактором генерирования адекватного потока электронов (тока) в топливном элементе.

Проводящие полимеры являются классом полимеров с сопряженной двойной связью, чьи электрические проводимости сравнимы с проводимостями от полупроводников до металлов в интервале от 0,1 до 100 См/см. Типичные примеры проводящих полимеров включают полианилин, полипиррол, политиофен, полифуран и полифенилен. Как полианилиновый, так и полипирроловый материалы носителя катализатора 52 показали улучшенную эффективность топливного элемента (например, US 5334292 и WO 01/15253). Однако указанные материалы не показывают длительную стабильность в электродных условиях при циклической работе.

Проводящие полимеры, используемые в отдельности в качестве материала носителя катализатора 52, имеют более высокую стоимость, меньшую площадь поверхности и более низкую стабильность по сравнению с носителями 52 на основе углерода или сульфированного углерода настоящего изобретения.

Примером современного коммерческого катализатора на углеродном носителе для топливных элементов являются продукты серии HiSPEC (Johnson Matthey, Reading, U.K.), где используется углеродная сажа торговой марки Vulcan XC72 (Cabot Corporation) с различными уровнями содержания платины (или другого металла). Указанные коммерческие катализаторы на углеродном носителе являются очень дорогостоящими.

Факторы, такие как площадь поверхности и электронная проводимость, издавна считаются важными для материала углеродного носителя. Однако относительно незначительные исследования были проведены для понимания роли или для оптимизации углеродного носителя.

В настоящем изобретении углеродный материал сульфатируют, увеличивая в результате протонную

(и электронную) проводимость углеродного материала. Сульфирование также обеспечивает участки прикрепления для металла, что дает в результате увеличенную способность металла к электродной реакции.

Главная часть стоимости, связанной с электродами, относится к высокой стоимости металла, из которого выполнен катализатор 56. Только те каталитические участки, которые находятся на поверхности каталитических частиц, вносят вклад в каталитическую активность электрода, и, таким образом, электроды с наибольшей фракцией металлов, доступной для реакции, должны быть наиболее эффективными. Углеродные носители 52 с высокой пористостью дают "захваченные" участки металла, которые являются недоступными для электродной реакции. Степень диспергирования металлического катализатора 56 на материале носителя 52 и стабильность такого высокого диспергирования при использовании, т.е. устойчивость катализатора к спеканию и/или агломерированию, прямо соотносится с площадью поверхности и доступности участков поверхности, на которых может быть прикреплен диспергированный металл 56.

В настоящем изобретении сульфированный углеродный материал способствует однородному диспергированию и стабилизации металлических частиц прикреплением металла к сульфонатным группам, присутствующим на углеродном материале. Кроме того, прикрепляющие группы препятствуют агломерированию и спеканию кристаллитных частиц металла (например, платины (Pt)).

Желательно создать носитель катализатора 52, который имеет высокую площадь поверхности, а также более высокую поверхностную плотность участков поверхности прикрепления, чем носители катализатора, состоящие исключительно из несulfированного углерода. Это будет увеличивать и стабилизировать дисперсию металлического катализатора 56 и, таким образом, ограничивать необходимое количество катализатора 56. Настоящее изобретение предусматривает PEMFC-электрод, который может быть получен с меньшими затратами, чем электроды, имеющие исключительно углеродный носитель или исключительно проводящий полимерный носитель.

Поверхностная модификация углеродных соединений и материалов была широко исследована как средство достижения желаемых химических и физических свойств, обычно не показываемых углеродными соединениями и материалами. В частности, введение сульфонатных заместителей, которые являются гидрофильными по природе, было воспринято как возможное средство увеличения протонной и электронной проводимости и облегчения водоиспользования в топливных элементах.

И, наконец, несколько предшествующих попыток было сделано по сульфированию углеродных соединений и материалов. Однако указанные существующие способы дают в лучшем случае нежелательные и незначительные результаты. В частности, в известных способах существует значительная проблема в том, что чрезвычайно трудно избежать окисления углеродного соединения и материала и последующего образования смолообразных побочных продуктов в процессе реакции сульфирования. Поэтому настоящее изобретение предусматривает усовершенствованный способ образования сульфированных углеродных материалов, который значительно минимизирует окисление углеродных материалов и образование нежелательных и проблематичных смолообразных побочных продуктов.

Кроме того, существующие способы достигли цели только в создании сульфированных углеродных материалов, имеющих минимальную степень поверхностного замещения. Настоящее изобретение предусматривает сульфированные углеродные материалы, имеющие неожиданно значительную степень поверхностной модификации, с получением в результате наилучших характеристик и свойств в применениях топливных элементов.

По вышеуказанным причинам улучшение катализатора на носителе является желательным и было достигнуто с сульфированными углеродными материалами настоящего изобретения.

#### Краткое описание изобретения

В соответствии с задачами настоящего изобретения, как включено и широко описано в данном описании, данное изобретение относится к проводящим углеродам, в частности, к протонопроводящим углеродам.

Настоящее изобретение включает композицию, содержащую мелкодисперсный сульфированный углеродный материал. Настоящее изобретение относится к углеродному материалу с модифицированной поверхностью, содержащему множество сульфонатных заместителей общей формулы  $-SO_3M$ , поверхностно-связанных с ним, где M представляет собой водород или катионные частицы. Углеродный материал с модифицированной поверхностью может иметь поверхностную атомную концентрацию серы, присутствующей в поверхностно-связанных  $-SO_3M$ -остатках, измеренную методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), более примерно 0,25% относительно общей поверхностной атомной концентрации углеродного материала с модифицированной поверхностью.

Настоящее изобретение также относится к нескольким дополнительным композициям, содержащим углеродный материал с модифицированной поверхностью настоящего изобретения.

Настоящее изобретение относится к способам введения сульфонатных функциональных групп на поверхность углеродных материалов и полученным в результате углеродным материалам с модифицированной поверхностью.

Настоящее изобретение относится к способу получения углеродного материала с модифицированной поверхностью. Способ включает взаимодействие ангидрида общей формулы  $(R-CO)_2O$  с серной ки-

слотой в условиях, эффективных для образования органического сульфитного промежуточного соединения общей формулы  $R-(CO)O-SO_3H$ , в которой R представляет собой алифатический заместитель. Способ, кроме того, включает взаимодействие углеродного материала с органическим сульфитным промежуточным соединением, предусмотренным на первой стадии, в условиях, эффективных для создания углеродного материала с модифицированной поверхностью, содержащего множество поверхностно-связанных сульфонатных заместителей общей формулы  $-SO_3H$ .

Настоящее изобретение относится к способу получения углерода с улучшенной электронной и протонной проводимостью, содержащему сульфирование мелкодисперсного углеродного материала. Введение сульфонатных функциональных групп на мелкодисперсный углеродный материал улучшает свойства углеродного материала. В частности, функциональными группами являются, например, группы сульфокислоты. Группы сульфокислоты могут быть поверхностно-связаны с углеродным материалом прямым сульфированием.

Раскрыто устройство, содержащее мелкодисперсный сульфированный углеродный материал.

Данное изобретение относится к применению сульфированных углеродов в топливных элементах. Данное изобретение, в частности, относится к применению сульфированных углеродов в качестве материала носителя в катализаторах топливных элементов. Дополнительно включен топливный элемент, содержащий анод, катод и PEM.

Дополнительные преимущества данного изобретения представлены отчасти в последующем описании и отчасти видны из описания или могут быть выявлены при осуществлении изобретения. Преимущества изобретения будут реализованы и достигнуты с помощью элементов и комбинаций, в частности, отмеченных в прилагаемой формуле изобретения. Должно быть понятно, что как вышеприведенное краткое описание, так и последующее подробное описание являются только иллюстративными и пояснительными и не ограничивают изобретение, как определено формулой изобретения.

#### Краткое описание чертежей

На прилагаемых фигурах, которые введены в данное описание и составляют его часть, показано несколько вариантов данного изобретения, и фигуры вместе с описанием служат для пояснения принципов изобретения.

На фиг. 1 показан "типичный" PEMFC: на фиг. 1A представлена схема PEMFC, на фиг. 1B показана деталь узла электрода и мембраны PEMFC.

На фиг. 2 представлена спектрограмма, полученная методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), углеродной сажи CDX-975, использованной для получения сульфированных продуктов примеров.

На фиг. 3 представлена XPS-спектрограмма сульфированной углеродной сажи, полученной в примере 4.

На фиг. 4 представлена XPS-спектрограмма высокого разрешения сульфированной углеродной сажи, полученной в примере 4, показывающая процентное содержание кислородных частиц, которые присутствуют на поверхностно-связанных сульфонатных заместителях.

На фиг. 5 представлена XPS-спектрограмма высокого разрешения сульфированной углеродной сажи, полученной в примере 4, показывающая процентное содержание частиц серы, которые присутствуют как поверхностно-связанные сульфонатные заместители.

На фиг. 6 представлена XPS-спектрограмма платинированной сульфированной углеродной сажи из примера 4.

На фиг. 7 представлена XPS-спектрограмма высокого разрешения, показывающая сульфонат на платинированной сульфированной углеродной саже из примера 4.

На фиг. 8 представлены поляризационные кривые мембраноэлектродного узла (MEA), содержащего коммерческий продукт Johnson Matthey и платинированную сульфированную углеродную сажу настоящего изобретения, показывающие характеристики двух материалов в мембраноэлектродных узлах. Определяли ток при изменении потенциала в материалах. Электрод получали способом "декаль-переноса", разработанным Los Alamos Laboratory. Для каждого образца как анод, так и катод получали с приблизительно содержанием Pt 0,3 мг/см<sup>2</sup>.

Использовали следующие условия анализа:

Температура элемента = 80°C

Температура колбы увлажнения анода = 105°C

Температура колбы увлажнения катода = 90°C

Реакционные газы:

Анодный водород = 60 мл/мин + 14 мл/мин/А

Катодный кислород = 60 мл/мин + 8 мл/мин/А

В процессе анализа на элементе поддерживали противодавление 30 фунт/кв.дюйм. Получаемые потенциалы не корректировались на iR-падение.

### Подробное описание изобретения

Перед тем, как будут описаны настоящие соединения, композиции, изделия, устройства и/или способы, необходимо понимать, что данное изобретение не ограничивается отдельными способами синтеза; отдельные способы могут, конечно, варьироваться. Также должно быть понятно, что используемая в данном описании терминология предназначена только для описания частных вариантов и не предназначена быть ограничивающей.

В данном описании и в последующей формуле изобретения ссылка делается на ряд терминов, которые определенно имеют следующие значения.

Должно быть отмечено, что, как использовано в описании и прилагаемой формуле изобретения, единственные формы включают соответствующие множественные формы, если контекст явно не указывает на иное. Таким образом, например, ссылка на "окислитель" включает смеси окислителей, ссылка на "восстановитель" включает смеси двух или более таких восстановителей и т.п.

Интервалы могут быть выражены в данном описании как от "примерно" одного частного значения и/или до "примерно" другого частного значения. Когда интервал так определен, другой вариант включает от одного частного значения и/или до другого частного значения. Аналогично, когда значения выражены приближенными значениями при использовании предыдущего "примерно", должно быть понятно, что частное значение образует другой вариант. Кроме того, должно быть понятно, что конечные точки каждого из интервалов являются значащими как относительно другой конечной точки, так и независимо от другой конечной точки.

Ссылки в описании и в заключающей формуле изобретения на мас.ч. частного элемента или компонента в композиции или изделии обозначают массовое соотношение между элементом и компонентом и любыми другими элементами и компонентами в композиции или изделии, для которых выражена мас.ч. Таким образом, в соединении, содержащем 2 мас.ч. компонента X и 5 мас.ч. компонента Y, X и Y присутствуют в массовом соотношении 2:5 и присутствуют в таком соотношении независимо от того, содержатся ли в соединении дополнительные компоненты.

Массовый процент компонента, если специально не указано иное, относится к общей массе рецептуры или композиции, в которую включен компонент.

"Необязательный" или "необязательно" означает, что последовательно описанный факт или обстоятельство может иметь или может не иметь место, и что описание включает случаи, когда указанные факт или обстоятельство имеют место, и случаи, когда не имеют место.

Под термином "эффективное количество" композиции или свойства, как предусмотрено в данном описании, понимается такое количество, которое способно осуществлять функцию композиции или свойства, для которых выражено эффективное количество. Как будет отмечено ниже, требуемое точное количество будет варьироваться от способа к способу в зависимости от различных переменных, таких как используемый состав и наблюдаемые технологические условия. Таким образом, невозможно определить точное "эффективное количество". Однако подходящее эффективное количество может быть определено специалистом в данной области при использовании только рутинного экспериментирования.

"Топливный элемент" (FC), как использовано в данном описании, является электрохимическим устройством, которое преобразует химическую энергию в электрическую энергию без горения. Различные типы топливных элементов включают твердооксидный (SOFC), расплавнокарбонатный (MCFC), щелочной (AFC), фосфорно-кислотный (PAFC), PEMFC и прямой метанольный (DMFC) топливные элементы.

"Протонообменная мембрана" (PEM) является также известной или также называется как полимерно-электролитная мембрана (PEM), твердоэлектролитная мембрана (SPM) или твердый полимерный электролит (SPE) в известных топливных элементах. PEMFC является типом топливного элемента, который использует полимерно-электролитную мембрану для переноса протонов между двумя каталитическими слоями электрода, таким образом, генерируя электрический ток. PEM обычно работает при температурах до 100°C.

"Мембраноэлектродный узел" (MEA) является термином, используемым для узла, который обычно содержит полимерную мембрану с присоединенными/смежными электродными слоями. В некоторых случаях MEA может также включать газодиффузионный слой/материалы.

"Металлом", как использовано в данном описании, может быть, например, драгоценный металл, благородный металл, металлы платиновой группы, платина, ее сплавы и оксиды и композиции, которые включают переходные металлы и их оксиды. Как использовано в данном описании, "металл" действует как катализатор реакций, имеющих место в топливном элементе. Металл может выдерживать СО-загрязнения и может также использоваться в прямых метанольных топливных элементах.

"Иономер" является ионопроводящим полимером (например, Nafion). Иономер часто используют в электродном слое для улучшения ионной проводимости.

"Мембрана" может быть известна как полимеро-электролитная мембрана, твердая полимерная мембрана, сепаратор или полимерная мембрана. "Мембраной" является ионопроводящий диэлектрический материал, против которого помещаются или прикрепляются каталитические электроды. Обычно в настоящее время в технике наиболее часто используемой мембраной является перфторсульфированный полимер (например, Nafion), который может быть получен с различными толщинами, эквивалентными



массаами и т.д.

"Электролитом", как использовано в данном описании, является неметаллический электропроводник, в котором ток проходит при движении ионов или вещества, которое при растворении в подходящем растворителе становится ионным проводником. Полимерная мембрана топливного элемента является электролитом.

"Электрокатализатором", также обозначаемым как "катализатор", является металл (как определено выше), который является каталитическим для реакций топливного элемента, обычно нанесенный на носитель катализатора (определенный ниже).

"Катализатором на носителе" является металл (как определено выше), диспергированный на носителе.

"Носителем катализатора" является материал, на котором диспергирован металл (как определено выше), обычно проводящий (например, углеродная сажа, проводящий полимер или модифицированная углеродная сажа).

"Электродом", как использовано в данном описании, является слой электрокатализатора на носителе в контакте и/или прикрепленный к мембране. Электрод может включать иономер и другие материалы в дополнение к электрокатализатору.

"Реакцией восстановления кислорода", также известной как ORR, катодная реакция или катодный процесс, является реакция, в которой газообразный кислород восстанавливается в присутствии протонов с получением воды.

"Реакция окисления водорода" известна также как HOR, анодная реакция или анодный процесс. Она является реакцией, в которой газообразный водород превращается в протоны и электроны.

"Протоны", иногда называемые в контексте топливного элемента как  $H^+$ , водородные ионы или положительные ионы, являются положительно заряженной частью водородного атома, которая получается в результате реакции каталитического материала.

"Анодом" является электрод, где имеет место реакция окисления топлива.

"Катодом" является электрод, где имеет место реакция восстановления окислителя.

"Газодиффузионным слоем", или GDL, или пористым защитным слоем, является слой, смежный с электродами, который способствует диффузии газообразных реагентов через электродную поверхность; им обычно является углеродная ткань или углеродсодержащая бумага (например, углеродсодержащая бумага, выпускаемая Toray). GDL должен быть электропроводящим для переноса электронов через внешнюю цепь.

"Токосъемником" является часть топливного элемента, смежная с GDL, через которую электроны проходят во внешнюю цепь; он также может содержать каналы и проходы (поле течения) для облегчения газораспределения и обычно выполнен из графита или проводящих композитов.

"Поле течения" является схемой распределения газообразных реагентов по электроду. Поле течения может быть частью токосъемника и/или GDL.

"Изолятором", или диэлектриком, является материал, который является электронепроводящим.

"Электропроводимостью", или электронной проводимостью, является способность материала проводить электроны.

"Протонной проводимостью", или ионной проводимостью (IC), является способность материала проводить ионы или протоны.

"Платинированием", или более обычно "металлизацией", является процесс нанесения или осаждения металла (как определено выше) на поверхность носителя катализатора. В частности, платинированием является процесс нанесения или осаждения платины (Pt) на поверхность носителя катализатора.

"Углеродной сажей" является проводящий ациноформный углерод, используемый, например, в качестве носителя катализатора (определенного выше).

"Пористость", или проницаемость, может быть использована для обозначения пористости углеродной сажи (т.е. разности в NSA и STSA измерениях площади поверхности) или макроскопической пористости электродной структуры (т.е. относится к способности газообразных реагентов диффундировать через электродный слой).

"Углеродный" относится к твердому материалу, состоящему, по существу, из элементарного углерода. "Углеродный материал" предназначен включать без ограничения: i) углеродные соединения, имеющие единственную определяемую структуру; или ii) агрегаты углеродных частиц, где агрегаты не должны обязательно иметь единую повторяющуюся и/или определяемую структуру или степень агрегирования.

"Мелкодисперсный" означает материал из отдельных частиц.

"Поляризационная кривая", или IV-кривая, или вольтамперная кривая, является данными/результатами электрохимического анализа материалов MEA или катализатора.

"Рентгенографический метод" (XRD) является аналитическим методом определения кристаллографических свойств материала, в частности, как использовано в данном описании, размера диспергированных металлических частиц.

"Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия" (XPS), или электронный сканирующий химический анализ (ESCA), является аналитическим методом получения информации о химическом состоянии

материалов.

"СО-хемосорбция", или проще СО, является аналитическим методом определения доступной площади поверхности материала, в частности, металлических частиц.

Как использовано в данном описании, термин "алкил" относится к группе парафинового углеводорода, которая может быть получена из алкана при отбрасывании одного водорода из формулы. Неограничивающие примеры включают  $C_1$ - $C_{12}$ алкановые производные, такие как метил, этил, пропил, изопропил, бутил, трет-бутил и изобутил. Должно быть понятно, что алкильным заместителем может быть алкильный заместитель с разветвленной или прямой цепью.

"Сульфонатный заместитель" относится к функциональному заместителю, содержащему общую формулу  $-SO_3^-$ . Сульфонатный заместитель в настоящем изобретении может дополнительно содержать М, создавая в результате сульфонатный заместитель, который имеет общую формулу  $-SO_3M$ . М может представлять собой, например, водород или катионные частицы, такие как натрий, калий, литий или аммоний.

Как использовано в данном описании, термин "флокуляция" относится к объединению или агрегированию суспендированных или диспергированных частиц таким образом, что они образуют небольшие агрегаты.

"Поверхностно-связанный" относится к заместителю, который является, по существу, связанным либо ковалентно, либо ионно, главным образом или только, с внешней поверхностью углеродного материала. Заместитель, который является "поверхностно-связанным", по существу, отсутствует внутри или в сердцевине углеродного материала.

"Катионные частицы" относится к положительно заряженным молекулярным или элементарным частицам, способным образовывать ионную связь с сульфонатным заместителем, как определено выше. Примеры катионных частиц включают без ограничения аммоний, щелочные металлы группы I, например, литий, натрий, калий, рубидий, цезий и франций, а также органические основания, такие как диметилэтанолламин (DMEA) и триэтанолламин (TEA).

Настоящее изобретение относится к способу сульфирования мелкодисперсного углеродного материала и получаемой композиции. Сульфированный углерод служит в качестве уникального носителя катализатора с увеличением протонной и электронной проводимости и однородного распределения металлических частиц в катализаторах на носителе топливных элементов. Сульфированный углерод также улучшает водоиспользование в окружении топливного элемента. Настоящее изобретение также относится к устройству, содержащему данную композицию.

Композиция.

Настоящее изобретение включает композицию, содержащую мелкодисперсный сульфированный углеродный материал. Композиция может дополнительно содержать проводящий полимер. Композиция может дополнительно содержать металл.

Углеродный материал описан ниже. Мелкодисперсный сульфированный углеродный материал может составлять от более примерно 0 до примерно 100 мас.% композиции настоящего изобретения, например примерно 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96 или 97 мас.%. Мелкодисперсный сульфированный углеродный материал может составлять примерно 1-90 мас.% композиции, например примерно 2, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 50, 52, 55, 57, 60, 62, 65, 67, 70, 72, 75, 77, 80, 82, 85, 87 или 88 мас.%. Мелкодисперсный сульфированный углеродный материал может составлять примерно 40-90 мас.% композиции, например примерно 41, 44, 46, 50, 51, 54, 56, 60, 61, 64, 66, 70, 71, 74, 76, 80, 81, 84, 86 или 89 мас.%. Мелкодисперсный сульфированный углеродный материал может составлять примерно 50-80 мас.% композиции, например примерно 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 65, 67, 68, 70, 73, 75, 77, 78 или 79 мас.% настоящего изобретения.

Композиция может дополнительно содержать проводящий полимер. Проводящий полимер описан ниже. Проводящий полимер может составлять примерно 0 мас.% и менее примерно 100 мас.% композиции настоящего изобретения, например примерно 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 или 99 мас.%. Проводящий полимер может составлять примерно 1-50 мас.%, например 2, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 48 или 49 мас.%. Проводящий полимер может составлять примерно 20-50 мас.%, например примерно 22, 24, 25, 30, 35, 40, 45, 47 или 48 мас.% композиции настоящего изобретения.

Композиция может дополнительно содержать металл. Металл описан ниже. Металл может составлять примерно 2-80 мас.% композиции, например примерно 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 50, 52, 55, 57, 60, 62, 65, 67, 70, 72, 75 или 78 мас.%. Металл может составлять примерно 2-60 мас.% композиции, например примерно 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 или 57 мас.%. Металл может составлять примерно 20-40 мас.% композиции, например примерно 22, 25, 30, 35 или 38 мас.%. Металл может быть распределен на поверхности композиции.

Сульфированный углеродный материал.

Углеродным материалом может быть любой мелкодисперсный, по существу, углеродный материал, который является электропроводящим углеродом и имеет "достаточно высокую" площадь поверхности. Например, могут использоваться углеродная сажа, графит, наноуглероды, фуллерены, фуллерено-

вый материал, мелкодисперсный углерод или их смеси.

Углеродная сажа.

Углеродным материалом может быть углеродная сажа. Выбор углеродной сажи в изобретении не является критическим. Любая углеродная сажа может быть использована в изобретении. Могут использоваться углеродные сажи с площадью поверхности (азотная площадь поверхности, NSA) примерно 200-1000 м<sup>2</sup>/г, например примерно 200, 220, 240, 250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600, 650, 700, 750, 800, 850 или 950 м<sup>2</sup>/г. В частности, может использоваться углеродная сажа с площадью поверхности 240 м<sup>2</sup>/г (NSA, ASTM D6556). Предпочтительно, чтобы углеродная сажа имела мелкость, эффективную для диспергирования металла. Предпочтительно, чтобы углеродная сажа имела структуру, эффективную для газовой диффузии.

Сульфированная углеродная сажа может составлять от более примерно 0 до примерно 100 мас.% композиции настоящего изобретения, например примерно 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96 или 97 мас.%. Сульфированная углеродная сажа может составлять примерно 1-90 мас.% композиции, например примерно 2, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 50, 52, 55, 57, 60, 62, 65, 67, 70, 72, 75, 77, 80, 82, 85, 87 или 88 мас.%. Сульфированная углеродная сажа может составлять примерно 40-90 мас.% композиции, например примерно 41, 44, 46, 50, 51, 54, 56, 60, 61, 64, 66, 70, 71, 74, 76, 80, 81, 84, 86 или 89 мас.%. Сульфированная углеродная сажа может составлять примерно 50-80 мас.% композиции, например примерно 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 65, 67, 68, 70, 73, 75, 77, 78 или 79 мас.% настоящего изобретения.

Специалисты в данной области заметят, что частицы углеродной сажи имеют физические и электропроводящие свойства, которые определяются, главным образом, размером частиц и агрегатов, формой агрегатов, степени графитовой упорядоченности и поверхностной химией частиц.

Кроме того, проводимость высококристаллических или высокографитовых частиц является выше проводимости более аморфных частиц. Обычно, любая из форм частиц углеродной сажи является подходящей для осуществления настоящего изобретения, и конкретный выбор размера, структуры и степени графитовой упорядоченности зависит от требований к физическим свойствам и проводимости, желаемым для углеродной сажи.

Специалист в данной области может легко выбрать подходящую углеродную сажу для конкретного применения.

Углеродные сажи являются коммерчески доступными (например, от фирмы Columbian Chemical Company, Атланта, Джорджия).

Другие углеродные материалы.

Мелкодисперсным углеродным материалом может быть материал, иной, чем углеродная сажа. Выбор другого углеродного материала в изобретении не является критическим. Любой, по существу, углеродный материал, который является электропроводным углеродом и имеет "достаточно высокую" площадь поверхности, может быть использован в изобретении. Например, могут быть использованы графит, нанотрубки, фуллерены, фуллереновый материал, мелкодисперсный углерод или их смеси.

Предпочтительно, чтобы углеродный материал имел мелкость, эффективную для диспергирования металла. Предпочтительно, чтобы углеродный материал имел структуру, эффективную для газовой диффузии.

Специалист в данной области может легко выбрать углеродный материал для конкретного применения.

Углеродные материалы являются коммерчески доступными.

Сульфированный углеродный материал может составлять от более примерно 0 до примерно 100 мас.% композиции настоящего изобретения, например примерно 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96 или 97 мас.%. Сульфированный углеродный материал может составлять примерно 1-90 мас.% композиции, например примерно 2, 5, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 50, 52, 55, 57, 60, 62, 65, 67, 70, 72, 75, 77, 80, 82, 85, 87 или 88 мас.%. Сульфированный углеродный материал может составлять примерно 40-90 мас.% композиции, например примерно 41, 44, 46, 50, 51, 54, 56, 60, 61, 64, 66, 70, 71, 74, 76, 80, 81, 84, 86 или 89 мас.%. Сульфированный углеродный материал может составлять примерно 50-80 мас.% композиции, например примерно 53, 54, 55, 57, 58, 60, 63, 65, 67, 68, 70, 73, 75, 77, 78 или 79 мас.% настоящего изобретения.

Сульфированный углеродный материал может быть получен способом, описанным ниже в разделе Способ.

Настоящее изобретение относится к углеродным материалам с модифицированной поверхностью, полученным способами, описанными ниже. Углеродные материалы с модифицированной поверхностью имеют некоторые улучшенные характеристики по сравнению с углеродными материалами, полученными ранее в технике.

В одном варианте настоящее изобретение относится к углеродному материалу с модифицированной поверхностью, содержащему множество связанных с его поверхностью сульфонатных заместителей общей формулы -SO<sub>3</sub>H.

В альтернативном варианте настоящее изобретение относится к углеродному материалу с модифи-

цированной поверхностью, содержащему множество связанных с его поверхностью сульфонатных заместителей общей формулы  $-\text{SO}_3\text{M}$ , в которой М представляет собой катионные частицы, как определено в данном описании, например, аммоний и щелочные металлы группы I, такие как литий, натрий или калий.

В альтернативном варианте степень сульфирования или наличие сульфонатных заместителей, поверхностно-связанных с углеродным материалом, может быть определена методом XPS. Соответственно, некоторые варианты сульфированного углеродного материала настоящего изобретения предусматривают углеродный материал с модифицированной поверхностью, который имеет поверхностную атомную концентрацию серы в сульфонатных заместителях, как определено методом XPS (с использованием прибора the Physical Electronics 5802 Multitechnique с источником  $\text{AlK}\alpha$ -рентгеновского излучения), по меньшей мере примерно 0,25, 0,30, 0,35, 0,5, 0,8, 1,0, 1,3, 1,5, 1,7, 1,8, 2,0, 3,0, 4,0, 4,5 или 5,0%. В предпочтительном варианте поверхностная атомная концентрация серы находится в интервале от не менее примерно 0,25% до примерно 5,0%, или в интервале от примерно 0,30% до примерно 5,0%, или в интервале от примерно 0,35% до примерно 5,0% относительно общей поверхностной атомной концентрации углеродного материала с модифицированной поверхностью. При осуществлении с подходящими углеродным материалом и реакционными условиями настоящее изобретение, кроме того, обеспечивает углеродный материал с модифицированной поверхностью, у которого поверхностная атомная концентрация серы превышает вышеуказанные интервалы и значения. Поэтому степень поверхностной модификации и измеренная поверхностная атомная концентрация серы будут зависеть, по меньшей мере, частично от площади поверхности используемого исходного углеродного материала.

Например, на фиг. 3, на которой представлен полученный методом XPS спектр поверхностной атомной концентрации композиции сульфированной углеродной сажи, частицы серы, содержащейся в сульфонатном заместителе, присутствуют в количестве примерно 1,5% относительно общей поверхностной атомной концентрации соединения сульфированной углеродной сажи. При сравнении с фиг. 2, на которой представлен полученный методом XPS спектр поверхностной атомной концентрации соединения углеродной сажи до сульфирования, т.е. 0,2%, видно, что в соответствии с одним вариантом поверхностная атомная концентрация поверхностно-связанных частиц серы увеличивается при 750% от примерно 0,2 до примерно 1,5%.

Кроме того, специальная ссылка на фиг. 5 показывает, что примерно 89% поверхностно-связанных частиц серы, определенных на фиг. 3, присутствует как компонент поверхностно-связанного сульфонатного заместителя. Поэтому углеродная сажа с модифицированной поверхностью примера 4 имеет поверхностную атомную концентрацию серы, присутствующей в поверхностно-связанных сульфонатных заместителях примерно 1,34%, т.е. 89% от 1,5% поверхностной атомной концентрации частиц серы, определенной на фиг. 3.

Определение методом XPS может быть использовано для показа степени модификации поверхности определением поверхностной атомной концентрации кислородных частиц, поверхностно-связанных с углеродным материалом, до и после реакции сульфирования.

Например, при специальном обращении снова к фиг. 3 поверхностная атомная концентрация кислорода, присутствующего в композиции сульфированного углерода примера 4, составляет примерно 8,3%. Это сравнимо с начальной концентрацией кислорода 1,9% до сульфирования, как показано на фиг. 2. Обращение к фиг. 4 показывает, что примерно 61,8% поверхностно-связанных кислородных частиц присутствует как компонент поверхностно-связанных сульфонатных заместителей. Поэтому углеродная сажа с модифицированной поверхностью примера 4 имеет поверхностную атомную концентрацию кислорода, присутствующего в поверхностно-связанных сульфонатных заместителях, примерно 5,13%, т.е. 61,8% от 8,3% поверхностной атомной концентрации кислородных частиц, определенной на фиг. 3.

Определение методом XPS может быть использовано для показа степени модификации поверхности определением поверхностной атомной концентрации всего сульфонатного заместителя, например,  $-\text{SO}_3\text{M}$ , где М представляет собой водород или катионные частицы, как определено в данном описании. Углеродные материалы с модифицированной поверхностью настоящего изобретения, предпочтительно, имеют поверхностную атомную концентрацию сульфонатного заместителя при определении методом XPS в интервале от примерно 0,25% до примерно 5,0%, включая значения по меньшей мере примерно 0,5, 1,0, 1,5, 2,0, 2,5, 3,0, 3,5, 4,0 и 4,5%.

Как описано выше, углеродным материалом может быть любой углеродный материал, особенно при условии, что он содержит достаточно С-Н концевых участков, способных взаимодействовать с органическими сульфитными промежуточными соединениями в условиях, эффективных для получения желаемого углеродного материала с модифицированной поверхностью.

Отдельные примеры подходящих углеродных материалов рассмотрены выше.

Среди преимуществ настоящего изобретения углеродные материалы с модифицированной поверхностью настоящего изобретения имеют улучшенную протонную и электронную проводимость и водоиспользование при применении в топливных элементах.

### Проводящий полимер.

Композиция может дополнительно содержать проводящий материал. Проводящим материалом может быть любой проводящий материал, который является эффективным для рассматриваемых целей изобретения. В частности, проводящим материалом может быть проводящий полимер. Проводящим полимером может быть любой органический полимер, обладающий электронной проводимостью, например, связанной с распространенными сопряженными/делокализованными множественными связями, и содержащий неразделенные пары электронов, как обусловлено наличием гетероатомов.

Могут использоваться, например, полианилин, полипиррол, политиофен, полифуран, поли(парафениленоксид), поли(парафениленсульфид), замещенные проводящие полимеры или их смеси. В частности, проводящий полимер может включать полианилин, полипиррол, полифуран, политиофен или их смеси. Смеси указанных полимеров могут включать физические смеси, а также сополимеры мономеров соответствующих полимеров. Как использовано в данном описании, ссылка на полимер также охватывает сополимер. В частности, проводящий полимер может содержать полианилин или полипиррол.

Проводящий полимер может быть, например, нанесен на, смешан с или привит к поверхности мелкодисперсного сульфированного углеродного материала. В случае прививки полимер может быть привит к сульфированному углеродному материалу таким способом, как окислительная полимеризация.

Способ окислительной полимеризации описан ниже и в одновременно рассматриваемых заявках "Углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах" и "Сульфированный углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах", поданных 23 мая 2003 г.

Присутствие полимеров в конечной композиции может быть подтверждено результатами XPS-анализа и наблюдаемыми физическими свойствами (например, возможностью прессовать пленки из композиции).

Специалист в данной области может легко выбрать проводящий материал (например, проводящий полимер) для конкретного применения. Проводящие полимеры являются коммерчески доступными и легко получаемыми специалистами в данной области.

Проводящий полимер может содержать гетероатомы. Гетероатомами могут быть, например, N, S и O. Количество гетероатомов в мас.% конечного полимера равно мас.% в мономере (мономере), использованном для полимера (например, 15% N для анилина/полианилина и 21% N для пиррола/полипиррола). Место нахождения гетероатомов в проводящем полимере также зависит от соответствующего мономера (мономеров).

Специалист в данной области может легко выбрать, какие гетероатомы должны находиться в конкретном проводящем полимере для конкретного применения. Проводящие полимеры с гетероатомами являются коммерчески доступными и легко получаемыми специалистами в данной области.

Проводящий полимер может быть нанесен на поверхность сульфированного углеродного материала, например, при достаточном смешении сульфированного углеродного материала и проводящего полимера, нагретого в тот момент, когда он наносится на углеродный материал.

Проводящий полимер, например, с гетероатомами, может быть привит на углеродную поверхность, например, с увеличением в результате электропроводности сульфированного углеродного материала, и ожидается, что стабильность гибридного материала (т.е. полимер+сульфированный углерод) должна улучшиться.

Способ прививки полимера также снижает пористость сульфированного углерода. Способ прививки описан ниже и в одновременно рассматриваемых заявках "Углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах" и "Сульфированный углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах", поданных 23 мая 2003 г.

Сульфированный углеродный материал с привитым проводящим полимером, содержащим гетероатом, также показывает гидрофильный характер и поэтому улучшает процесс увлажнения при использовании, например, в топливных элементах. Кроме того, более высокая проводимость указанных полимеров облегчает процесс переноса электронов.

Проводящий полимер может составлять примерно 0 мас.% и менее примерно 100 мас.% композиции настоящего изобретения, например примерно 1, 2, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 96, 97, 98 или 99 мас.%. Проводящий полимер может составлять примерно 1-50 мас.%, например 2, 5, 7, 10, 12, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 48 или 49 мас.%. Проводящий полимер может составлять примерно 20-50 мас.%, например примерно 22, 24, 25, 30, 35, 40, 45, 47 или 48 мас.% композиции настоящего изобретения.

Привитой проводящий полимер (например, с гетероатомами), привитый на сульфированный углеродный материал, ведет себя различно при использовании в качестве носителя катализатора, чем углеродный материал в отдельности или проводящий полимер в отдельности.

### Носитель катализатора.

Композиция настоящего изобретения может использоваться в качестве носителя катализатора. Носитель катализатора настоящего изобретения содержит мелкодисперсный сульфированный углеродный материал. Сульфированный углеродный материал описан выше.

Носитель катализатора может дополнительно содержать проводящий материал (например, проводящий полимер, содержащий гетероатомы). Проводящий материал может быть нанесен на мелкодисперсный сульфированный углеродный материал или привит на мелкодисперсный сульфированный углеродный материал, образуя, таким образом, единый материал.

Способ получения носителя катализатора описан ниже.

Пример 6 ниже показывает увеличение протонной и электронной проводимости носителя катализатора настоящего изобретения по сравнению с несulfированным углеродом.

Металл/катализатор.

Композиция настоящего изобретения может дополнительно содержать металл. Металлом может быть, например, платина, иридий, осмий, рений, рутений, родий, палладий, ванадий, хром, или их смесь, или их сплав. В частности, металлом может быть платина.

Как определено выше, металлом также могут быть сплавы и оксиды металлов, эффективные в качестве катализаторов.

Желательно, чтобы форма и/или размер частиц металла обеспечивали насколько возможно высокую площадь поверхности металла на единицу массы. Желательно, чтобы размер металлических частиц был как можно меньше для достижения данной цели. Обычно в технике металлические частицы доходят приблизительно до 2-6 нм в процессе использования в топливных элементах благодаря спеканию. Размер менее примерно 2 нм может дать лучшие характеристики. Атомная платина, например, была бы идеальной и найденной в группах около 3 атомов.

Количеством металла может быть любое количество. Количеством металла может быть эффективное каталитическое количество. Специалист в данной области может определить количество, эффективное для желаемой характеристики.

Металл может составлять примерно 2-80 мас.% композиции, например примерно 3, 5, 7, 8, 10, 12, 13, 15, 17, 20, 22, 25, 27, 30, 32, 35, 37, 40, 42, 45, 47, 50, 52, 55, 57, 60, 62, 65, 67, 70, 72, 75 или 78 мас.%. Металл может составлять примерно 2-60 мас.% композиции, например примерно 5, 7, 10, 12, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55 или 57 мас.%. Металл может составлять примерно 20-40 мас.% композиции, например примерно 22, 25, 30, 35 или 38 мас.%. Металл может быть однородно распределен на композиции, например, на поверхности композиции или в/на проводящем полимере композиции.

Специалист в данной области может легко выбрать металл для использования в композиции для частного применения. Металлы являются коммерчески доступными.

Катализатор на носителе/электрод.

Вышеуказанный носитель катализатора может дополнительно содержать металл. Указанная конечная композиция может быть катализатором на носителе (или электродом), как в топливном элементе.

Носитель катализатора и металл описаны выше. Металл может быть однородно распределен на и/или в носителе катализатора.

Катализатор на носителе может быть получен способами, описанными ниже. Например, катализатор на носителе может быть получен сульфированием мелкодисперсного углеродного материала и затем металлизацией мелкодисперсного сульфированного углеродного материала. Альтернативно, мелкодисперсный углеродный материал может быть металлизирован, а затем сульфирован. Кроме того, проводящий полимер может быть образован и привит к сульфированному углеродному материалу (например, углеродной саже) окислительной полимеризацией мономера проводящего полимера в присутствии сульфированного углеродного материала и затем последовательно металлизирован (например, платинирован). Кроме того, еще проводящий полимер может быть нанесен на углеродный материал, и композиция затем металлизирована.

Катализатор на носителе может использоваться в различных применениях, требующих такого катализатора на носителе. Одним примером такого применения является применение в топливном элементе, в частности, в качестве электрода топливного элемента.

Такие факторы, как площадь поверхности и проводимость катализатора на носителе, издавна рассматриваются как важные. Относительно небольшой поиск был проведен до настоящего изобретения по пониманию роли и оптимизации части углеродного носителя.

В настоящем изобретении мелкодисперсный сульфированный углеродный материал (например, углеродная сажа) способствует однородному диспергированию металла, такому как прикрепление металла к атомам серы, присутствующим на саже. Кроме того, прикрепляющие группы облегчают предотвращение агломерирования и спекания платиновых (Pt) частиц (или другого металла).

Современным стандартом в промышленности катализаторов на углеродном носителе в топливных элементах являются серии HiSPEC фирмы the Johnson Matthey, обычно содержащие примерно 10-40% или 10-60% платины.

Устройство.

Данное изобретение включает различные устройства.

Электрод.

Электрод настоящего изобретения описан выше. Электрод изобретения может служить либо анодом, катодом, либо и тем, и другим.

### Мембраноэлектродный узел (МЕА).

Комбинация анод/мембрана катод (электрод/электролит/электрод) в топливном элементе называется мембраноэлектродным узлом (МЕА). Развитие МЕА в РЕМ-топливных элементах прошло несколько поколений. Первоначальные мембраноэлектродные узлы были разработаны в 60-х годах для космической программы "Джемини", использовали 4 мг Pt/cm<sup>2</sup> площади мембраны и генерировали примерно 0,5А на мг Pt. Современная технология варьируется в зависимости от изготовителя, но общее содержание Pt снижается от первоначального 4 мг/cm<sup>2</sup> до примерно 0,5 мг/cm<sup>2</sup>. Лабораторные исследования теперь используют содержание Pt 0,15 мг/cm<sup>2</sup>, которые способны генерировать примерно 15 А/мг Pt.

Конструкция мембраноэлектродного узла отличается значительно, но следующее является одной из типичных технологий. Катализатор на носителе/электродный материал сначала получают в жидкой форме "краски" тщательным смешением подходящих количеств катализатора на носителе (порошок металла, например, Pt, диспергированный на углероде) и раствора мембранного материала (иономера), растворенного в растворителе, например спиртах. Как только "краска" получается, ее наносят на поверхность твердой мембраны, например, Nafion, рядом различных способов. Самый простой способ включает нанесение "краски" катализатора прямо на сухую твердую часть мембраны. Слой влажного катализатора на носителе и мембрану нагревают, пока слой катализатора не становится сухим. Мембрану затем переворачивают и процедуру повторяют с другой стороны. Слои катализатора на носителе находятся тогда на обеих сторонах мембраны. Сухой мембраноэлектродный узел затем повторно гидратируют при погружении в разбавленный кислотный раствор, обеспечивая, таким образом, нахождение мембраны в H<sup>+</sup>-форме, необходимой для работы топливного элемента. Конечной стадией является тщательное споласкивание дистиллированной водой. Мембраноэлектродный узел тогда готов для введения в оборудование топливного элемента.

Мембраноэлектродный узел может иметь общую толщину, например, около 200 мкм, и обычно генерирует ток более 0,5 А на каждый квадратный сантиметр мембраноэлектродного узла при напряжении между катодом и анодом 0,7 В при помещении в хорошо сконструированные компоненты.

Катализатор на носителе/электрод.

Катализатор на носителе/электрод настоящего изобретения описан выше в разделе "Катализатор на носителе/электрод".

Катализатор на носителе/электрод может быть нанесен на мембрану МЕА, который описан ниже. Например, катализатор на носителе настоящего изобретения может быть введен в растворитель и "намазан" на мембрану. Специалист в данной области легко определит способы нанесения катализатора на носителе на мембрану.

Мембрана переноса/электролит.

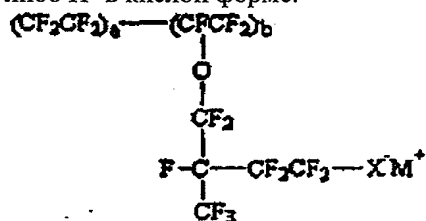
РЕМ обеспечивает перенос необходимых протонов от анода к катоду, надежно сохраняя при этом разделение газов.

Толщина мембраны в мембраноэлектродном узле может меняться в зависимости от типа мембраны. Толщина слоя катализатора на носителе зависит от количества металла, используемого в каждом электроде. Например, для слоя катализатора на носителе, содержащего примерно 0,15 мг Pt/cm<sup>2</sup>, толщина слоя катализатора на носителе может быть близка к 10 мкм. Толщина слоя катализатора на носителе может быть, например, примерно 0,1-50 мкм, более предпочтительно в пределах от примерно 20 до примерно 30 мкм.

Толщина выше 50 мкм приводит к увеличению проблем, связанных с массовым переносом на столько много, чтобы быть эффективной. Толщина катализатора на носителе может быть определена специалистом в данной области.

Мембраной МЕА может быть диэлектрический ионопроводящий материал. Желательно, чтобы мембрана была достаточно долговечной, чтобы выдерживать условия работы в топливном элементе. Подходящая мембрана может быть определена специалистом в данной области.

Мембраной МЕА может быть иономер, особенно, перфторсульфонатный иономер. В частности, мембраной может быть политетрафторэтиленсодержащий катионообменный иономер, такой как Nafion (DuPont, Уилмингтон, Делавэр; Файетвилл, Северная Каролина). Nafion является перфорированным полимером, который содержит небольшие пропорции сульфоновых или карбоксильных ионных функциональных групп. Его общую химическую структуру можно видеть ниже, где X представляет собой либо сульфоновую, либо карбоксильную функциональную группу, и M представляет собой либо металлический катион в нейтральной форме, либо H<sup>+</sup> в кислой форме.





МЕА содержит анод, катод и мембрану.

Анодом может быть электрод настоящего изобретения. Электрод должен быть электропроводящим, достаточно пористым, чтобы позволить реагентам диффундировать к металлу, и способным нести протоны к мембране. Катодом также может быть электрод настоящего изобретения.

На фиг. 8 показана функциональность МЕА настоящего изобретения.

Топливный элемент.

Топливный элемент содержит МЕА, питание топлива и питание окислителя. Топливный элемент обычно содержит МЕА, защитные слои, поля течения/токосъемники, питание топлива и питание окислителя.

МЕА.

МЕА описан выше.

Защитные слои.

Конструкция топливного элемента может содержать защитные слои. Слоями обычно являются один, следующий за анодом, и другой, следующий за катодом, и они выполнены из пористой углеродной бумаги или углеродной ткани. Указанные слои выполнены из материала, который может проводить электроны, выходящие из анода и входящие в катод.

Защитные слои являются коммерчески доступными или могут быть получены специалистом в данной области. Подходящие защитные слои могут быть выбраны специалистом в данной области.

Поля течения/токосъемники.

Конструкция топливного элемента может включать поля течения и токосъемники. Напрессованной на наружную сторону каждого защитного слоя может быть деталь конструкции, называемая биполярной пластиной, которая часто выполняет двойную роль поля течения и токосъемника. Пластины часто выполняются из легкого прочного газонепроницаемого электропроводящего материала; обычно используются пластины из графита, металлов или композита.

Биполярные пластины могут обеспечить поле течения газа, такое как каналы, выполненные механическим путем в пластине. Каналы несут реакционный газ от точки, в которой он поступает в топливный элемент, к точке, в которой газ выходит. Шаблон, ширина и глубина имеют большое влияние на эффективность распределения газов равномерно по площади поверхности мембраноэлектродного узла. Поле течения также влияет на подачу воды к мембране и отвод воды от катода.

Биполярные пластины могут также служить токосъемниками. Электроны, полученные при окислении водорода, могут проходить через анод, через защитный слой и через пластину перед тем, как они выходят из топливного элемента, проходят через внешнюю цепь и снова поступают в топливный элемент на катодную пластину.

Поля течения и токосъемники являются коммерчески доступными или могут быть получены специалистом в данной области. Подходящие поля течения и токосъемники могут быть выбраны специалистом в данной области.

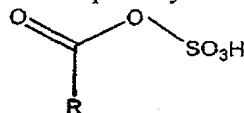
Устройство и способы настоящего изобретения используются в получении и применении топливных элементов. Другие применения могут включать электроды и биполярные пластины (или токосъемные пластины) в энергопреобразующих устройствах (таких как топливные элементы, аккумуляторы или конденсаторы), когда современные модифицированные углеродные продукты используются в комбинации с другими материалами.

Способ.

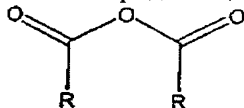
Сульфированный углеродный материал.

Мелкодисперсный углеродный материал описан выше подробно в разделе "Композиция". Сульфированный мелкодисперсный углеродный материал описан выше подробно в разделе "Композиция".

Мелкодисперсный углеродный материал сульфировать способом, заключающимся в сульфировании мелкодисперсного углеродного материала. См., например, одновременно рассматриваемую заявку серийный № 10/229933, поданную 28 августа 2002 г., приводимую в качестве ссылки относительно описания рассмотренных там сульфированных углеродных композиций и способов их получения. Мелкодисперсный углеродный материал может быть сульфирован при взаимодействии мелкодисперсного углеродного материала с органическим сульфитным промежуточным соединением общей формулы



Способ может включать взаимодействие ангидрида общей формулы

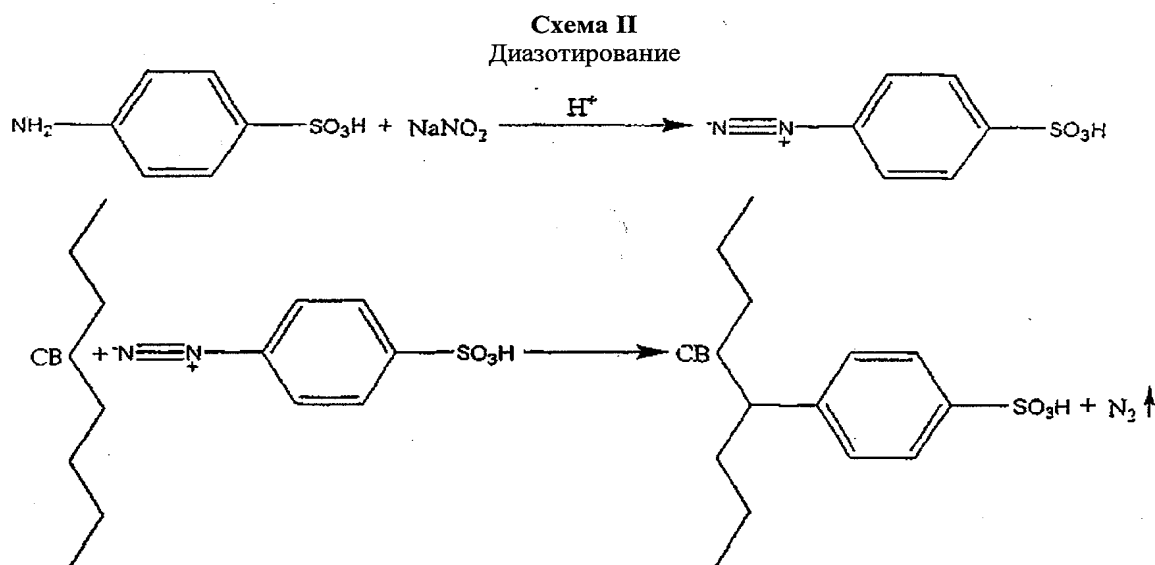
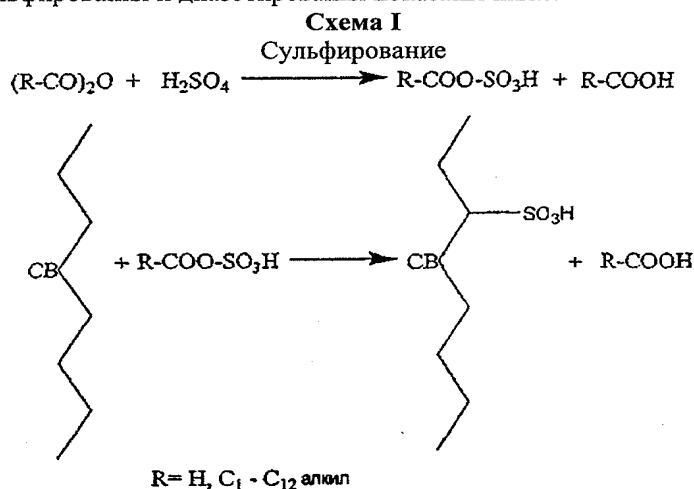


с серной кислотой в условиях, эффективных для получения органического сульфитного промежуточного соединения, которое затем взаимодействует с мелкодисперсным углеродным материалом.



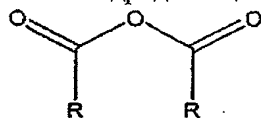
Если желательно, способ настоящего изобретения может быть осуществлен при одновременном взаимодействии мелкодисперсного углеродного материала с модифицированной поверхностью с: (1) ангидридом и (2) серной кислотой в одной реакции в условиях, эффективных для получения органического сульфитного промежуточного соединения в присутствии мелкодисперсного углеродного материала.

Примеры схем сульфирования и диазотирования показаны ниже.

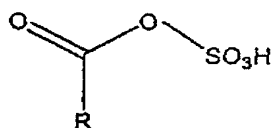


Как указано выше, настоящее изобретение относится к введению сульфонатных производных, которые являются гидрофильными функциональными группами, на поверхность различных мелкодисперсных углеродных материалов. Данное изобретение предлагает способ получения углеродных материалов с модифицированной поверхностью.

Способ может включать взаимодействие ангидрида общей формулы



с серной кислотой в условиях, эффективных для получения органического сульфитного промежуточного соединения общей формулы



Множество С-Н поверхностных участков, присутствующих на углеродном материале с модифицированной поверхностью, могут затем взаимодействовать с органическим сульфитным промежуточным

соединением, полученным выше, в условиях, эффективных для получения углеродного материала с модифицированной поверхностью, имеющего множество сульфонатных заместителей  $\text{SO}_3\text{H}$ , поверхностно-связанных с ним.

R является алифатическим, предпочтительно, выбранным из  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{12}$ алкильных заместителей. Кроме того, должно быть понятно, что указанные алкильные заместители могут быть неразветвленными или разветвленными. Подходящие примеры включают метил, этил, пропил, изопропил, бутил, изобутил, трет-бутил и т.п. В предпочтительном варианте R представляет собой метильный заместитель, так что ангидридом, используемым в способе, является уксусный ангидрид. Специалист в данной области заметит, что такие ангидриды, например уксусный ангидрид, являются хорошо известными и коммерчески доступными, и поэтому нет необходимости их описывать подробно.

Ангидрид служит не только в качестве реагента для образования сульфитного промежуточного соединения, но может также служить в качестве среды растворителя, в которой имеет место реакция. Поэтому ангидрид, предпочтительно, присутствует в избытке относительно массового количества, как углеродного материала, так и кислоты. Специалист в данной области заметит, что любое избыточное количество будет подходящим для проведения желаемой реакции, однако, в предпочтительном варианте массовое отношение ангидрида к углеродному материалу составляет более примерно 2:1. Аналогично, массовое отношение ангидрида к кислоте составляет, предпочтительно, более примерно 5:1.

Как указано выше, предпочтительной кислотой для использования в настоящем изобретении является серная кислота, способная взаимодействовать с подходящим ангидридом с образованием органического сульфитного промежуточного соединения. Серная кислота, имеющая широкий интервал концентраций, может использоваться в способе. Специалист в данной области заметит, что желаемая конкретная концентрация, в конечном счете, будет зависеть от конкретного ангидрида и/или используемого углеродного материала. В предпочтительном варианте серной кислотой является коммерчески доступная серная кислота, имеющая концентрацию в интервале от примерно 90 до примерно 99%, например около 91, 92, 93, 94, 95, 96 или 97%. В более предпочтительном варианте концентрация серной кислоты находится в интервале от приблизительно 93 до примерно 97%, например около 94, 94,5, 95, 95,5, 96 или 96,5%. В наиболее предпочтительном варианте серной кислотой является примерно 95% концентрированная серная кислота.

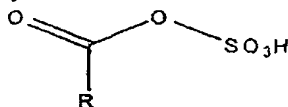
Варьирующееся количество кислоты по отношению к ангидриду и/или углеродному материалу может использоваться в способе настоящего изобретения. В предпочтительном варианте массовое отношение кислоты к ангидриду составляет, предпочтительно, не более примерно 1:5. Аналогично массовое отношение кислоты к углеродному материалу находится, предпочтительно, в интервале от примерно 1:2 до примерно 1:3, включая такие соотношения, как примерно 1:2,5.

Как указано выше, способ настоящего изобретения может использоваться с рядом углеродных материалов. Любой углеродный материал может использоваться при условии, что имеется достаточно C-H концевых участков, способных взаимодействовать с органическим сульфитным промежуточным соединением в условиях, эффективных для создания желаемого углеродного материала с модифицированной поверхностью.

Отдельные примеры подходящих углеродных материалов описаны выше.

Если желательно, углеродный материал с модифицированной поверхностью, содержащий множество поверхностно-связанных сульфонатных заместителей, например, остатков  $-\text{SO}_3\text{M}$  или  $-\text{SO}_3\text{H}$ , где M определен выше, может быть промыт дистиллированной водой, отфильтрован и/или высушен для того, чтобы получить, по существу, очищенный и/или выделенный продукт с модифицированной поверхностью.

В альтернативном варианте органическое сульфитное промежуточное соединение, которое взаимодействует с углеродным материалом, может быть образовано на месте, способ, как описано выше, может быть осуществлен в единственной реакции. Соответственно, если желательно, способ настоящего изобретения может быть осуществлен одновременным взаимодействием углеродного материала с модифицированной поверхностью с: (1) ангидридом, как определено выше; и (2) серной кислотой, как определено выше, в единственной реакции в условиях, эффективных для создания органического сульфитного промежуточного соединения общей формулы



in situ, и, по существу, с созданием углеродного материала с модифицированной поверхностью, содержащего множество сульфонатных заместителей, например, остатков  $-\text{SO}_3\text{H}$ , поверхностно-связанных с ним.

Специалист в данной области заметит, что оптимальные реакционные условия для образования на месте органического сульфита и последующей реакции с углеродным материалом будут, конечно, очень зависеть от конкретного ангидрида, крепости серной кислоты и/или выбранного конкретного углеродного материала с модифицированной поверхностью. Определение таких оптимальных условий будет легко

сделано специалистом в данной области или в противном случае может быть получено не более, чем рутинным экспериментированием.

В предпочтительном варианте, в котором ангидридом является уксусный ангидрид, и углеродным материалом является углеродная сажа, предпочтительные реакционные условия содержат нагревание реагентов при температуре в интервале от примерно 60 до примерно 80°C в течение не менее 2 ч. В еще более предпочтительном варианте реакционные компоненты нагревают при температуре примерно 70°C в течение не менее примерно 2 ч. Реакция может быть проведена при окружающем давлении и минимальной температуре, соразмерной с приемлемой скоростью реакции, и максимальной температуре, когда получаются нежелательные уровни нежелательных побочных продуктов.

Кроме того, способ, содержащий образование на месте органического сульфитного промежуточного соединения и последующее взаимодействие с углеродным материалом с созданием углеродного материала с модифицированной поверхностью, может дополнительно содержать промывку дистиллированной водой, фильтрацию и/или сушку желаемого углеродного материала с модифицированной поверхностью для того, чтобы получить, по существу, очищенный и/или выделенный продукт.

Способы, приведенные выше, преимущественно дают желаемые углеродные материалы с модифицированной поверхностью с относительно высокими выходами при, по существу, минимизации получения нежелательных окислительных и смолообразных побочных продуктов, обычно встречающихся в технике, таких как рассмотренные в патенте США № 3442679 (Rivin et al.).

Проводящий полимер.

Проводящий полимер может быть нанесен на сульфированный углеродный материал, смешан с сульфированным углеродным материалом или привит на углеродный материал.

Проводящий полимер, содержащий мономер и любые гетероатомы, описан выше подробно в разделе "Композиция".

Проводящий полимер может быть нанесен на сульфированный углеродный материал различными способами, известными специалисту в данной области.

Проводящий полимер может быть смешан с сульфированным углеродным материалом различными способами, известными специалисту в данной области.

Проводящий полимер может быть привит на углеродный материал окислительной полимеризацией соответствующего мономера проводящего полимера в присутствии сульфированного углеродного материала. См., например, одновременно рассматриваемые заявки, озаглавленные "Углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах" и "Сульфированный углеродный материал с привитым проводящим полимером для применения в топливных элементах", поданные 23 мая 2003 г.

Введение металла/металлизация.

Металл может быть введен в сульфированный углеродный материал или в композицию, содержащую сульфированный углеродный материал, после его получения. Металл может быть введен металлизацией. Например, если металлом является платина, один способ платинирования описан ниже.

Альтернативно, металл может быть введен в углеродный материал до сульфирования мелкодисперсного углеродного материала.

Специалист в данной области способен определить выбор способа металлизации для конкретного применения. Различные металлизующие агенты известны в данной области. Указанные металлизующие агенты легко коммерчески доступны и легко синтезируются способами, известными специалисту в данной области.

Количество металлизующего агента легко определяется специалистом в данной области для желаемого применения.

Платинирование.

Платинирующий агент может быть использован для введения платины в сульфированный углеродный материал (или несulfированный углеродный материал или проводящий полимер - сульфированный углеродный материал). Различные платинирующие агенты известны в данной области. Указанные платинирующие агенты являются легко коммерчески доступными или легко синтезируются способами, известными специалисту в данной области.

Выбор подходящего платинирующего агента легко определяется специалистом в данной области для желаемого применения. Обычно, может использоваться все, содержащее желаемый металл, например, любая соль или органическое соединение, содержащее металл.

Примеры платинирующих агентов, которые могут использоваться, включают платиновые соли: платинохлористо-водородную кислоту, нитрат платины, галогениды платины, цианид платины, сульфид платины, платиноорганические соли или их комбинацию.

Количество платинирующего агента легко определяется специалистом в данной области для желаемого применения.

Восстановитель.

Восстановитель может быть использован для восстановления металла до металлической формы. Различные восстановители известны в данной области. Указанные восстановители являются легко ком-

мерчески доступными или легко синтезируются способами, известными специалисту в данной области.

Количество восстановителя для современного способа находится всегда в избытке к стехиометрическому.

Выбор подходящего платинирующего агента легко определяется специалистом в данной области для желаемого применения.

Примеры восстановителей, которые могут использоваться, включают формальдегид, муравьиную кислоту, боргидрид натрия, водород, гидразин, гидроксилламин или комбинацию восстановителей.

Примеры.

Следующие примеры приведены с тем, чтобы обеспечить специалистов в данной области полным раскрытием и описанием, как соединения, композиции, изделия, устройства и/или способы, заявленные в данном описании, получают и оценивают, и они предназначены только для иллюстрации изобретения и не предназначены ограничивать объем того, что авторы рассматривают как свое изобретение. Были сделаны усилия в обеспечении точности в отношении чисел (например, количества, температура и т.д.), но некоторые ошибки и отклонения должны быть объяснимы. Если не указано иное, части являются частями по массе, температура указана в °C или является температурой окружающей среды, давление находится при или около атмосферного.

Пример 1.

Прямое сульфирование углеродной сажи.

Данный пример иллюстрирует прямое сульфирование углеродной сажи с использованием концентрированной серной кислоты с алифатическим ангидридом.

Серная кислота взаимодействует с ангидридом с образованием органического сульфита, промежуточного соединения, и поэтому сульфuriрует поверхность углеродной сажи, как показано на схеме I.

Методика заключается в следующем.

20 г порошка углеродной сажи CDX-975 (NSA площадь поверхности 240 м<sup>2</sup>/г и абсорбция масла 170 мл/100 г) (Columbian Chemical Company, Атланта, Джорджия) загружают в колбу, содержащую смесь 10 мл концентрированной серной кислоты (95,7%) и 200 мл уксусного ангидрида (Aldrich), при перемешивании.

"Типичные" свойства углеродной сажи CDX-975

Свойство	Значение
Средний размер частиц (нм) ASTM D3849	21
NSA площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г) ASTM D4820	242
STSA площадь поверхности (м <sup>2</sup> /г) ASTM D5816	130
DBPA абсорбция масла (см <sup>3</sup> /100 г) Шарики ASTM D2414	169
DBPA абсорбция масла (см <sup>3</sup> /100 г) Порошок ASTM D2414	-
Летучие, %	1,0
Индекс черноты	112
Прочность окрашивания ASTM D3265	87

Реакционную смесь нагревают при температуре примерно 70°C в течение 4 ч. Смесь охлаждают и фильтруют при промывании деионизированной (DI) водой.

Углеродный остаток на фильтре сушат при 110°C в течение 4 ч и измельчают. Полученный углеродный порошок содержит сульфокислотные группы -SO<sub>3</sub>H, присоединенные к поверхности углеродной сажи.

Пример 2.

Замещение сульфоновых групп на углеродной саже.

Данный пример иллюстрирует замещение групп бензолсульфокислоты на углеродной саже при использовании сульфаниловой кислоты и нитрита натрия в присутствии минеральной кислоты.

Реакция диазотирования показана на схеме II.

Методика заключается в следующем:

10 г парасульфаниловой кислоты (Aldrich) растворяют в 200 мл горячей воды (примерно 80°C).

20 г порошка углеродной сажи CDX-975 (NSA площадь поверхности 240 м<sup>2</sup>/г и абсорбция масла 170 мл/100 г) (Columbian Chemical Company, Атланта, Джорджия) добавляют к вышеуказанному раствору при постоянном перемешивании с последующим добавлением 5 мл концентрированной азотной кислоты.

Раствор, содержащий 5 г NaNO<sub>2</sub> в 25 мл деионизированной воды, добавляют к суспензии углерод-

ной сажи. Суспензию углеродной сажи перемешивают при поддержании температуры примерно 70°C до прекращения выделения пузырьков и охлаждают до комнатной температуры.

Суспензию углеродной сажи фильтруют, промывают деионизированной водой, сушат при 110°C в течение 4 ч и измельчают. Полученный углеродный порошок содержит группы бензолсульфаниловой кислоты ( $-C_6H_5-SO_3H$ ), присоединенные к поверхности углеродной сажи.

#### Пример 3.

Платинирование сульфированной углеродной сажи.

Данный пример иллюстрирует платинирование сульфированной углеродной сажи с использованием платинохлористо-водородной кислоты и формальдегида.

4 г сульфированной углеродной сажи (полученной в примере 1) диспергируют в 300 мл деионизированной воды.

200 мл 1% раствора платинохлористо-водородной кислоты добавляют по каплям в течение периода времени 1 ч при непрерывном перемешивании. pH суспензии доводят до 8-11, используя 1M раствор бикарбоната натрия.

200 мл 3% раствора формальдегида добавляют в течение периода времени 1 ч и температуру поддерживают при 70°C в течение 1 ч.

Суспензию охлаждают до комнатной температуры и фильтруют при промывании деионизированной водой. Углеродный остаток на фильтре сушат при 110°C в течение 4 ч и измельчают. Полученный катализатор содержит  $\approx 20\%$  платины с сульфогруппами  $-SO_3H$ , присоединенными к поверхности углеродной сажи.

#### Пример 4.

Прямое сульфирование катализатора.

Данный пример иллюстрирует прямое сульфирование катализатора с использованием концентрированной серной кислоты с алифатическим ангидридом.

5 г порошка катализатора (20% платины на носителе-углеродной саже с площадью поверхности 240 м<sup>2</sup>/г и абсорбцией масла 170 мл/100 г) загружают в колбу, содержащую 50 мл уксусного ангидрида при непрерывном перемешивании.

5 мл концентрированной серной кислоты (95,7%) добавляют к суспензии.

Реакционную смесь нагревают при температуре примерно 70°C, охлаждают и фильтруют при промывании деионизированной водой. Остаток на фильтре сушат при 110°C в течение 4 ч и измельчают.

Полученный порошок катализатора имеет группы сульфаниловой кислоты  $-SO_3H$ , присоединенные к поверхности углеродной сажи.

#### Пример 5.

Замещение групп бензолсульфокислоты на катализаторе.

Данный пример описывает замещение групп бензолсульфокислоты на катализаторе при использовании сульфаниловой кислоты и нитрита натрия в присутствии серной кислоты.

1 г парасульфаниловой кислоты растворяют в 50 мл горячей воды ( $\sim 70^\circ\text{C}$ ). 5 г порошка катализатора (20% платины на носителе-углеродная сажа с площадью поверхности 240 м<sup>2</sup>/г и абсорбцией масла 170 мл/100 г) добавляют к вышеуказанному раствору при постоянном перемешивании с последующим добавлением 1 мл концентрированной серной кислоты.

Раствор, содержащий 0,7 г  $\text{NaNO}_2$  в 15 мл деионизированной воды, добавляют к суспензии. Суспензию перемешивают, поддерживая температуру примерно 70°C до прекращения выделения пузырьков, и охлаждают до комнатной температуры.

Суспензию углеродной сажи фильтруют, промывают деионизированной водой, сушат при 110°C в течение 4 ч и измельчают. Полученный углеродный порошок содержит группы бензолсульфаниловой кислоты ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO}_3\text{H}$ ), присоединенные к поверхности углеродной сажи.

#### Пример 6.

Сравнительные измерения электронной проводимости.

Электронную проводимость измеряют на прессованных таблетках материала углеродной сажи с использованием четырехзондового резистивиметра (Loresta AP Resistivity, MCP400, Mitsubishi Petrochemical Company, Токио, Япония). Используют ASTM D257.

Таблетки материала углеродной сажи включают несульфированную углеродную сажу CDX-975 и сульфированную углеродную сажу CDX-975 из примера 4 выше. Каждую углеродную сажу соединяли с Nafion для того, чтобы сформовать таблетки.

Измерения протонной проводимости были сделаны на основе методики, разработанной by Saab et al. (Saab et al., J. ElectroChem. Soc. 150, A214 (2003) и Saab et al., J. ElectroChem. Soc. 149, A1514 (2002)). Тонкие пленки каждого материала наносили на поликарбонатную подложку. Тонкую пленку Nafion (эквивалентный вес 1100) затем прикрепляли к подложке смежно с материалом, контактируя с краем материала. Измерения импеданса проводили с использованием прибора Solartron 1255B Frequency Response Analyser, соединенного с Solartron 1287 Electrochemical Interface. Образцы смешивали с Nafion для того, чтобы получить значения проводимости, т.к. углеродные частицы в отдельности не обеспечивали достаточную протонную проводимость для методики измерения.

В следующей табл. 1 показана сравнительная электронная и протонная проводимость материалов, перечисленных выше.

Таблица 1

Электронная и протонная проводимость			
	Описание образца	Электронная проводимость См/см	Протонная проводимость См/см
1	CDX-975	$*2,9 \times 10^{-1}$	$*2,5 \times 10^{-3}$
2	CDX-975-SO <sub>3</sub> H	*1,7	$*1,6 \times 10^{-1}$

\* 10 мас.%. Nafion введено в качестве связующего

Во всем описании данного изобретения приведены различные публикации. Содержание указанных публикаций во всей их полноте приведено в качестве ссылки в данном изобретении для того, чтобы более полно описать состояние данной области, к которой относится данное изобретение.

Для специалистов в данной области будет очевидно, что различные модификации и вариации могут быть сделаны в настоящем изобретении без отступления от объема и сути изобретения. Другие варианты данного изобретения будут очевидными для специалистов в данной области из рассмотрения описания и осуществления изобретения, раскрытого в данном описании. Это означает, что описание и примеры являются только иллюстративными, причем истинный объем и суть изобретения указаны в следующей формуле изобретения.

#### ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Преобразующее энергию устройство, включающее электролит, электроды и/или биполярную пластину, где электрод и/или биполярная пластина выполнены из материала, содержащего мелкодисперсный сульфированный углеродный материал.

2. Устройство по п.1, где углеродный материал содержит углеродную сажу.

3. Устройство по п.1, где углеродный материал содержит графит, наноуглерод, фуллерен, фуллереновый материал, мелкодисперсный углерод или их смесь.

4. Устройство по п.1, где сульфированный углеродный материал содержит множество сульфонатных заместителей общей формулы -SO<sub>3</sub>M, поверхностно связанных с ним, где M представляет собой водород или катионные частицы, и в котором поверхностная атомная концентрация серы, присутствующей в поверхностно связанных -SO<sub>3</sub>M-остатках, измеренная методом XPS, составляет более или равно 0,25% относительно общей поверхностной атомной концентрации углеродного материала.

5. Устройство по п.4, где поверхностная атомная концентрация серы находится в интервале от примерно 0,25 до примерно 5,0%.

6. Устройство по п.4, где поверхностная атомная концентрация серы находится в интервале от примерно 0,35 до примерно 5,0%.

7. Устройство по п.4, где M представляет собой катионные частицы натрия, калия, лития или аммония.

8. Устройство по п.1, где углеродный материал составляет менее примерно 98% материала.

9. Устройство по п.1, где углеродный материал составляет примерно 50-80% материала.

10. Устройство по п.1, где материал дополнительно содержит проводящий полимер.

11. Устройство по п.10, где проводящий полимер содержит гетероатом.

12. Устройство по п.10, где проводящий полимер содержит полианилин, полипиррол, полифуран, политиофен или их смесь.

13. Устройство по п.10, где проводящий полимер содержит полианилин, полипиррол, полифуран, политиофен, поли(парафениленоксид), поли(парафениленсульфид), их замещенные проводящие полимеры или их смесь.

14. Устройство по п.11, где гетероатомом является N, O или S.

15. Устройство по п.11, где гетероатомы составляют 0,2-15% материала согласно XPS-данным.

16. Устройство по п.10, где проводящий полимер составляет более 0 и менее 100% материала.

17. Устройство по п.10, где проводящий полимер составляет 2-50% материала.

18. Устройство по п.10, где проводящий полимер составляет 20-50% материала.

19. Устройство по п.10, где полимер является привитым к мелкодисперсному сульфированному углеродному материалу.

20. Устройство по п.10, где полимер покрывает сульфированный углеродный материал.

21. Устройство по п.1 или 10, где материал дополнительно содержит металл.

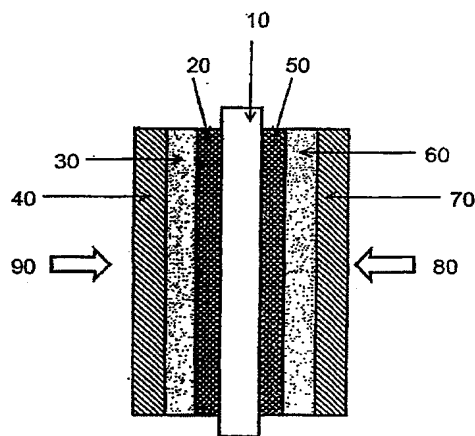
22. Устройство по п.21, где металлом является платина.

23. Устройство по п.21, где 2-80% материала составляет металл.

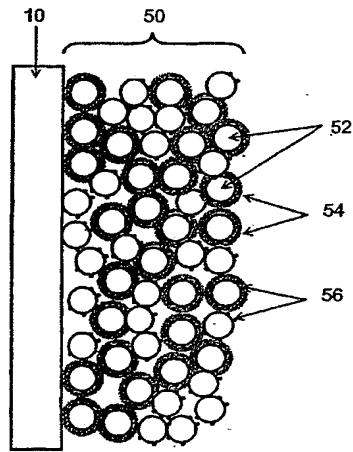
24. Устройство по п.21, где 2-60% материала составляет металл.

25. Устройство по п.21, где 20-40% материала составляет металл.

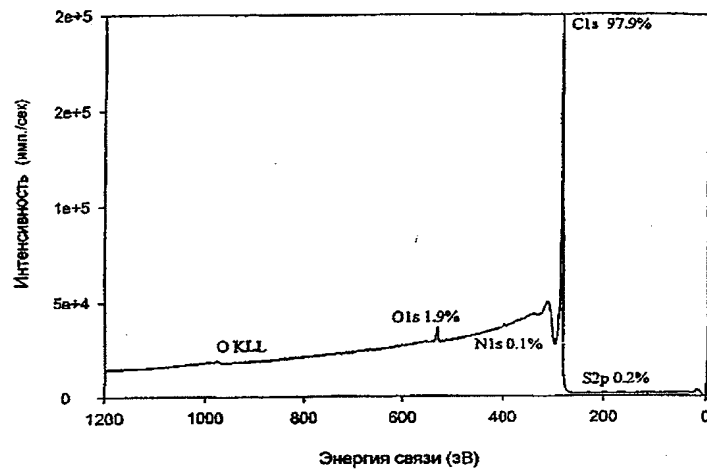
26. Устройство по п.21, где металл однородно распределен на поверхности материала.
27. Устройство по п.1, где электролит является электролитной мембраной.
28. Устройство по п.27, где электролитная мембрана выполнена из материала, содержащего поли(перфторсульфоновую)кислоту.
29. Топливный элемент, в котором анод и/или катод выполнены из материала, содержащего сульфированный мелкодисперсный углеродный материал.
30. Топливный элемент по п.29, где материал дополнительно содержит проводящий полимер.
31. Топливный элемент по п.30, где материал дополнительно содержит металл.
32. Топливный элемент по п.31, где металлом является платина.
33. Конденсатор, включающий электрод, выполненный из материала, содержащего сульфированный мелкодисперсный углеродный материал и проводящий полимер.
34. Материал для электрода преобразующего энергию устройства, содержащий сульфированный мелкодисперсный углеродный материал и проводящий полимер.
35. Материал по п.34, дополнительно содержащий металл.
36. Материал по п.35, где металлом является платина.
37. Материал по п.34, где углеродный материал содержит углеродную сажу.
38. Материал по п.34, где углеродный материал содержит графит, наноглерод, фуллерен, фуллереновый материал, мелкодисперсный углерод или их смесь.
39. Способ получения композиции для материала для элементов устройства по п.1 с улучшенной электронной и протонной проводимостью, включающий сульфирование мелкодисперсного углеродного материала и затем нанесение на него покрытия из проводящего полимера, или смешение проводящего полимера с сульфированным мелкодисперсным углеродным материалом, или прививку проводящего полимера на сульфированный мелкодисперсный углеродный материал.
40. Способ по п.39, в котором углеродный материал содержит графит, наноглерод, фуллерен, фуллереновый материал, мелкодисперсный углерод или их смесь.
41. Способ по п.39, в котором углеродный материал содержит углеродную сажу.
42. Продукт, полученный способом по п.39.
43. Преобразующее энергию устройство по п.1, где преобразующее энергию устройство является аккумулятором.
44. Преобразующее энергию устройство по п.1, где преобразующее энергию устройство является топливным элементом.



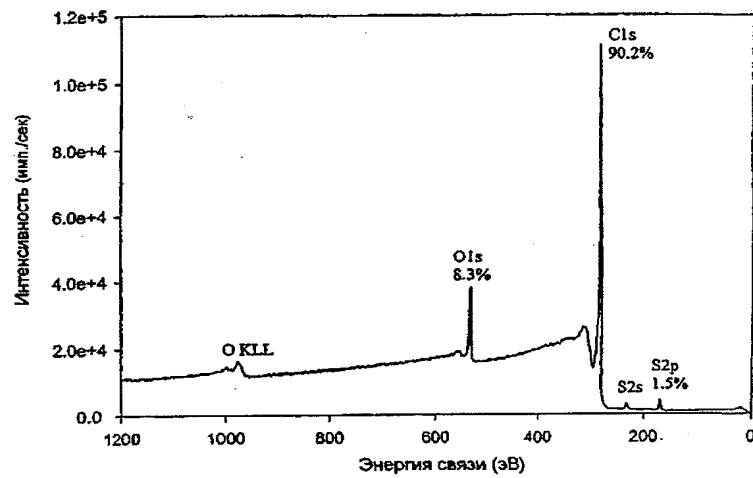
Фиг. 1А



Фиг. 1В

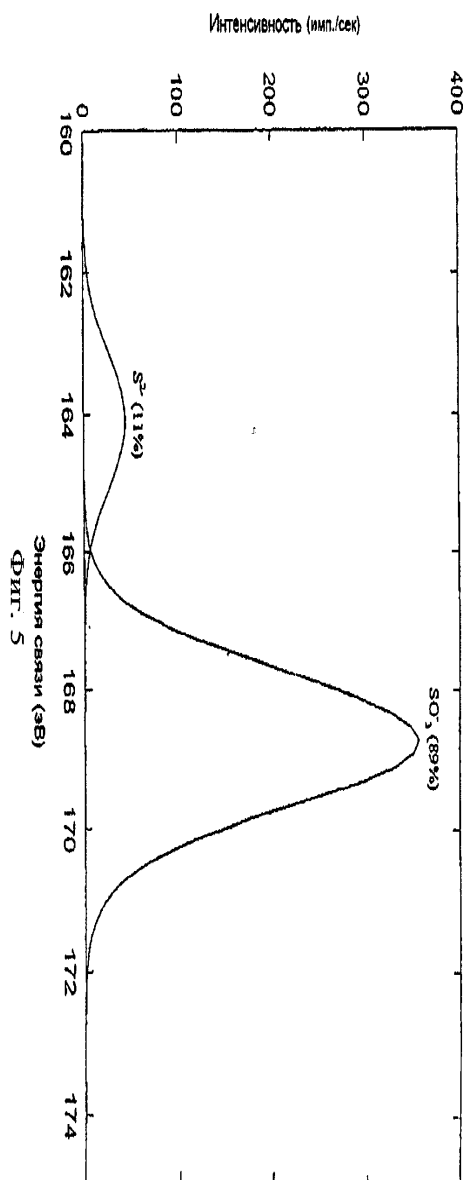
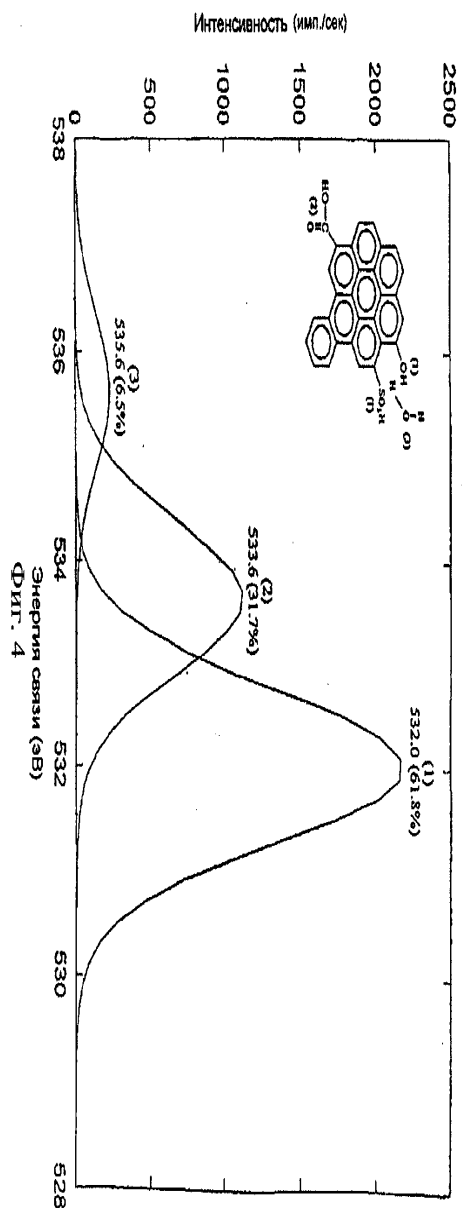


Фиг. 2

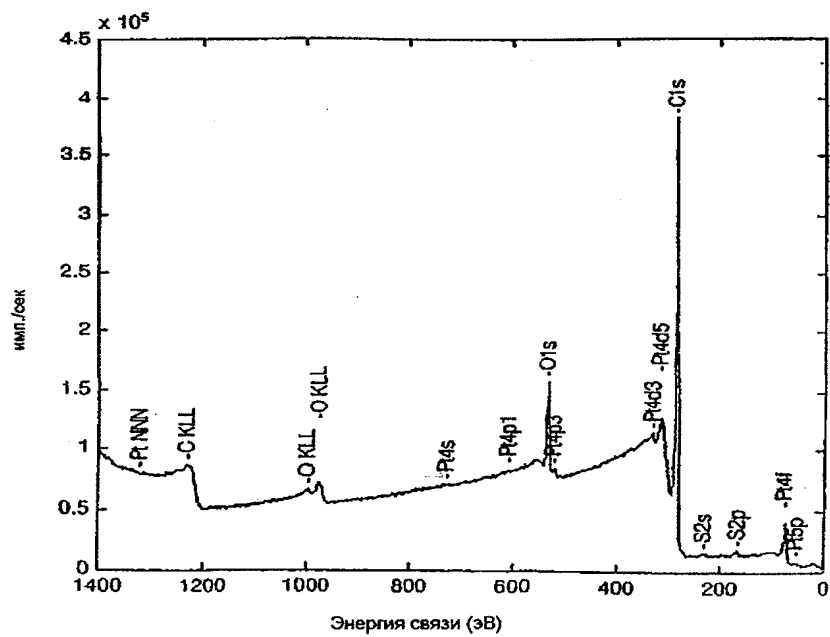


Фиг. 3

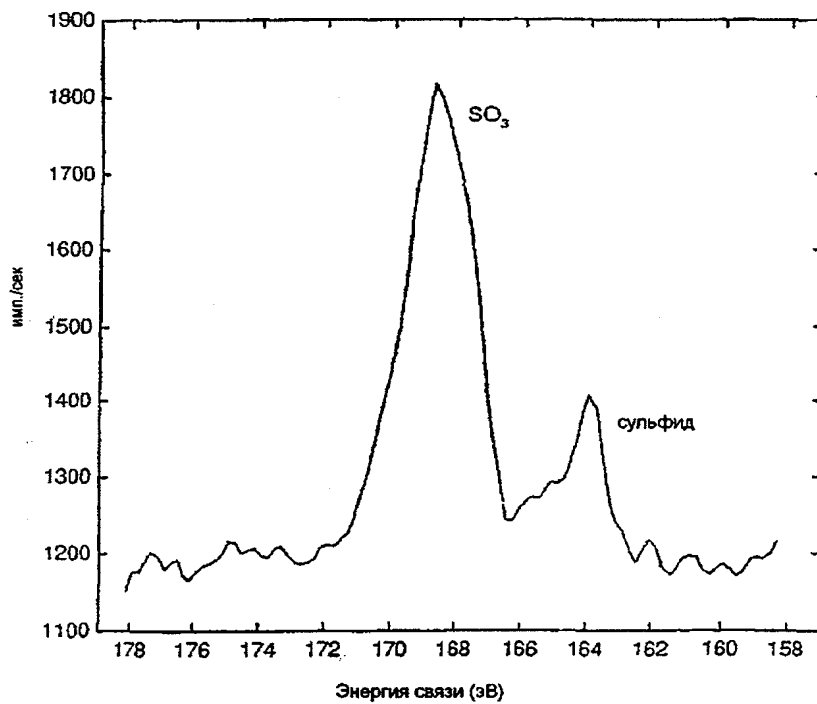




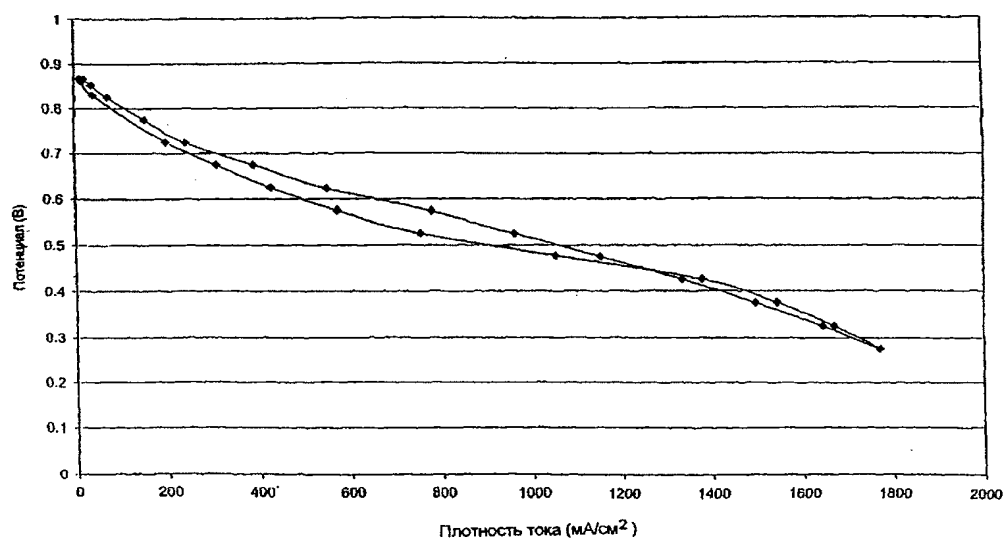
XPS - спектрограмма сульфированной и платинированной  
углеродной сажи CDX-975



Фиг. 6



Фиг. 7



Фиг. 8



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2/6